

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-77532
(P2003-77532A)

(43) 公開日 平成15年3月14日 (2003.3.14)

(51) Int.Cl.⁷
H 0 1 M 10/40

識別記号

F I
H 0 1 M 10/40

ターミナル (参考)
A 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2001-264742(P2001-264742)

(22) 出願日 平成13年8月31日 (2001.8.31)

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 三田 寛子

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72) 発明者 中根 育朗

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(74) 代理人 100101823

弁理士 大前 要

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 初期および高温保存後の放電特性に優れ、さらに外装缶が破壊された場合にも発火しにくい安全性の高い非水電解質電池を提供する。

【解決手段】 正極および負極を備えた非水電解質電池の電解質に、ホスファゼン化合物およびアミド化合物を添加する。好ましくは、ホスファゼン化合物として、一般式(1)で表わされる環状ホスファゼン化合物および一般式(2)で表わされる鎖状ホスファゼン化合物の双方を添加する。



(n = 3 ~ 5)

Rは、ハロゲン元素、ハロゲン置換基、アルキル基、または芳香族)



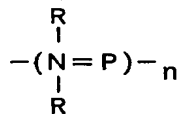
(R¹ は、ハロゲン置換基

R² は、アルキル基またはハロゲン置換基)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極、負極、前記正極と負極との間に挟まれたセパレータ、および非水電解質を具備し、前記非水電解質にホスファゼン化合物およびアミド化合物が添加された非水電解質電池。

【請求項 2】 前記ホスファゼン化合物が、環状ホスフ *

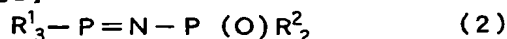


ただし、 $n=3\sim 5$

R は、ハロゲン元素、ハロゲン置換基、アルキル基、または芳香族

【請求項 4】 前記鎖状ホスファゼン化合物が、以下の式 (2) で表される物質を含む請求項 2 記載の非水電解質電池。

【化 2】



ただし、 R^1 は、ハロゲン置換基

R^2 は、アルキル基またはハロゲン置換基

【請求項 5】 前記環状ホスファゼン化合物および鎖状ホスファゼン化合物を、環状ホスファゼン化合物／鎖状ホスファゼン化合物の質量比で 40/60～80/20 含む請求項 2 記載の非水電解質電池。

【請求項 6】 前記ホスファゼン化合物が、前記非水電解質に対して 0.05～90 質量% 添加された請求項 1 記載の非水電解質電池。

【請求項 7】 前記ホスファゼン化合物が、前記非水電解質に対して 0.5～50 質量% 添加された請求項 1 記載の非水電解質電池。

【請求項 8】 前記ホスファゼン化合物が、前記非水電解質に対して 1～20 質量% 添加された請求項 1 記載の非水電解質電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、リチウムを活物質とする非水電解質電池に関するものであって、より詳しくは、その高温保存特性および安全性を向上させるための改良に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年の携帯機器の小型化や高性能化の要請とともに、それらの駆動源としての電池とりわけ二次電池の小型化や高性能化が求められている。リチウムを活物質に用いた非水電解質電池は、エネルギー密度が高いことから、広く注目を集めている。

【0003】 充電状態の非水電解質電池をたとえば 60℃ 以上の高温で保存すると、活物質表面にいわゆる不動態膜が形成されることから、電池の内部抵抗が上昇し、放電容量は大きく低下する。さらに、非水電解質電池は、その使用時の安全性の観点から、電解質が漏れ出し

*アゼン化合物および鎖状ホスファゼン化合物を含む請求項 1 記載の非水電解質電池。

【請求項 3】 前記環状ホスファゼン化合物が、以下の式 (1) で表される物質を含む請求項 2 記載の非水電解質電池。

【化 1】

(1)

た際の難燃性の向上が大きな問題になっている。

【0004】 高温保存特性および難燃性の向上のために、電解質へのホスファゼン化合物またはリン酸エステルの添加が広く検討されている。リン酸エステル化合物を添加した電解質は、正極または負極を構成する材料と反応してその反応生成物からなる膜が電極表面に形成されることから、難燃性の向上の一方で、サイクル特性の悪化や内部インピーダンスの上昇をもたらす。また、難燃性の向上に対する効果も小さい。そこで、たとえば、特開平 11-191431 号公報には、電解質にホスファゼン化合物とリン酸エステルを添加した非水電解液電池が提案されている。リン酸エステルと同時に電解質にホスファゼン化合物を添加することで、電極表面にホスファゼンの安定した被膜を形成して、リン酸エステル化合物の添加に起因した被膜の形成および成長を抑制している。しかしながら、この提案では、活物質表面に形成されるホスファゼン膜の影響により、十分に電池の放電特性の低下を抑制することができない。

【0005】 そこで、特開 2001-23687 号公報には、ホスファゼン化合物またはラジカル重合禁止剤を含む非水電解質電池が提案されている。しかしながら、この提案によっても、高温保存特性および難燃性を高いレベルで確保することが困難である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記問題点を解決するためのものであり、初期および高温保存後の放電特性に優れ、さらに外装缶が破壊された場合にも発火が生じにくい安全性の高い非水電解質電池を提供することを目的とする。

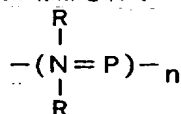
【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明では、電解質中にホスファゼン化合物とアミド化合物とを添加する。ホスファゼン化合物とアミド化合物は、常温環境下においては電極反応を阻害しない一方で、高温環境下においては互いに反応して活物質表面に電極反応を抑制する被膜を形成する。ここで、形成される膜は、ホスファゼン化合物がアミド化合物の窒素を取り込んで重合して形成されるものと推測される。したがって、通常使用時における

特性を低下させることなく、高温保存特性を向上させることができる。また、電解質の難燃性の向上にも寄与する。すなわち、ホスファゼン化合物とアミド化合物との相互的作用により、電池の保存特性および難燃性が向上する。

【0008】

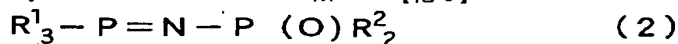
【発明の実施の形態】本発明の非水電解質電池は、正極、負極、正極と負極との間に挟まれたセパレータ、および非水電解質を備え、さらに非水電解質にホスファゼン化合物およびアミド化合物が添加されている。ホスフ



ただし、 $n=3\sim5$

Rは、ハロゲン元素、ハロゲン置換基、アルキル基、または芳香族

【0010】また、鎖状ホスファゼン化合物は、たとえば以下の式(2)で表される。



【0012】ここで、 R^1 は、たとえば OCH_2CF_3 、 $\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$ 等のハロゲン置換基を含む。 R^2 は、たとえば CH_2CH_3 等のアルキル基や、ハロゲン置換基を含む。

【0013】鎖状ホスファゼンと環状ホスファゼンを適度な比で含むと、さらに他の特性を悪化させることなく、難燃性を向上させることができる。環状ホスファゼン化合物および鎖状ホスファゼン化合物を(環状ホスファゼン化合物/鎖状ホスファゼン化合物)の質量比で、 $40/60\sim80/20$ となるよう添加すると、高温保存特性および難燃性の双方に優れた非水電解質電池が得られる。電解質に対して0.05質量%程度の微量の添加であっても、高温保存特性および難燃性において大きな効果が得られる。ホスファゼン化合物の添加量が90質量%を超えると、初期放電容量に影響を及ぼす。ホスファゼン化合物の添加量は、好ましくは電解質に対して0.5~50質量%、より好ましくは1~20質量%である。アミド化合物は、好ましくは電解質に対して0.5~5質量%添加する。ホスファゼン化合物とアミド化合物は、高温環境下において反応し、活物質表面に被膜を形成するものであって、常温環境下においては、電極反応を阻害することがない。したがって、通常使用時における特性を低下させることなく、高温保存特性を向上させることができる。

【0014】正極には、たとえば、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 MnO_2 、およびこれらの混合★



【0019】非水電解質にNメチルアセトアミドを非水電解質に対して1質量%添加し、さらにこれに環状ホス

ファゼン化合物として、環状ホスファゼン化合物および鎖状ホスファゼン化合物の双方を含むことが好ましい。環状のホスファゼン化合物の添加は難燃性の向上に有用である。鎖状のホスファゼン化合物は電解質に対する溶解性に優れることから、それを用いることで電解質のホスファゼン濃度を高くすることができる。本発明で用いる環状ホスファゼン化合物は、好ましくは、たとえば以下の式(1)で表される。

【0009】

【化3】

(1)

※【0011】

※【化4】

★物が用いられる。負極には、たとえば、リチウム金属またはリチウム合金が用いられる。また、黒鉛、コークス等の炭素材料や、SiまたはSnを含む合金およびそれらの酸化物を用いることもできる。

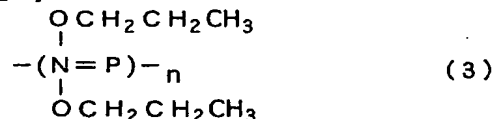
【0015】

【実施例】実際に、ホスファゼン化合物およびアミド化合物を含む電解質の難燃性を評価し、さらに、それらを用いて電池を組み立てて、その初期放電特性および高温保存特性を評価した。

【0016】エチレンカーボネートとジエチレンカーボネートを3:7の体積比で混合した後、これに LiPF_6 をこの混合溶媒に対して1モル/リットルとなるように溶解して非水電解質を得た。得られた非水電解質に、以下の式(3)で示す環状ホスファゼン化合物、式(4)で示す鎖状ホスファゼン化合物、およびアミド化合物としてNメチルアセトアミドを所定量溶解した。

【0017】

【化5】



ただし、 $n=3$

【0018】

【化6】

ファゼン化合物を非水電解質に対して20質量%添加した。これを実施例1とする。非水電解質にNメチルアセ

トアミドを非水電解質に対して 1 質量% 添加し、さらにこれに鎖状ホスファゼン化合物を非水電解質に対して 20 質量% 添加した。これを実施例 2 とする。非水電解質に N メチルアセトアミドを非水電解質に対して 1 質量% 添加し、さらにこれに環状ホスファゼン化合物と鎖状ホスファゼン化合物を 80 : 20 の質量比で含む混合物を非水電解質に対して 20 質量% 添加した。これを実施例 3 とする。

【0020】非水電解質に環状ホスファゼン化合物を非水電解質に対して 20 質量% 添加した。これを比較例 1 とする。非水電解質に鎖状ホスファゼン化合物を非水電解質に対して 20 質量% 添加した。これを比較例 2 とする。非水電解質に環状ホスファゼン化合物と鎖状ホスファゼン化合物を 80 : 20 の質量比で含む混合物を非水電解質に対して 20 質量% 添加した。これを比較例 3 とする。非水電解質にリン酸エステルを非水電解質に対して 1 質量% 添加し、さらにこれに環状ホスファゼン化合物と鎖状ホスファゼン化合物を 80 : 20 の質量比で含む混合物を非水電解質に対して 20 質量% 添加した。これを比較例 4 とする。非水電解質に N メチルアセトアミドを非水電解質に対して 1 質量% 添加した。これを比較例 5 とする。ホスファゼン化合物および N メチルアセトアミドを添加されていない非水電解質を比較例 6 とする。

【0021】上記実施例 1 ~ 3 および比較例 1 ~ 6 の電解質の難燃性を以下のようにして評価した。これら電解質を含浸した多孔質ポリエチレンからなるセパレータを幅 12.7 mm、長さ 127 mm に裁断して得られた試料片 1 を、図 1 に示すようにその主面が水平方向に対して 45 度になるようにして傾けて、さらに幅方向を水平にしてその一方の端部をスタンド 2 によって保持する。他方の端部にその下方からメタンガスバーナ 3 の炎をあて、試料片 1 に着火させる。試料片 1 の燃焼炎が、着火した端部から 25.4 mm の位置に設けられた標線 4 a *

* に達したのち、その端部から 102 mm の位置に設けられた標線 4 b に達するまでの間の時間を測定した。

【0022】正極活物質としてのリチウム含有コバルト酸化物 (LiCoO_2) 粉末 90 質量部、導電剤としての人造黒鉛粉末 5 質量部、および結着剤としてのポリブツ化ビニリデン 5 質量部を、N-メチル-2-ピロリドンに混合してスラリーを調製した。得られたスラリーをアルミニウム箔に塗布、乾燥の後、箔を所定のサイズに裁断して正極板を得た。負極活物質としての人造黒鉛 98 質量部、増粘剤としてのカルボキシメチルセルロース 1 質量部、および結着剤としてのスチレンブタジエンゴム 1 質量部を、水に混合してスラリーを調製した。得られたスラリーを銅箔に塗布、乾燥の後、箔を所定のサイズに裁断して負極板を得た。

【0023】上記のようにして得られた正極板及び負極板を、両者の間に多孔質ポリエチレンからなるセパレータを挟んでアルミニウムとその表面を被覆する樹脂層からなる外装体に挿入し、さらに上記の電解質をそこに注入してそれぞれ実容量が 600 mA h のリチウムイオン二次電池を作製した。

【0024】得られた電池を、600 mA の定電流で電池電圧が 4.2 V に達するまで充電し、さらに 4.2 V 到達後から充電電流が 30 mA になるまで 4.2 V の定電圧で充電した。充電された電池を、600 mA の放電電流で電池電圧が 2.75 V に低下するまで放電させて、電池の放電容量を求めた。初期充電容量に対する初期放電容量の比率 (初期効率) および保存前の放電容量に対する 80℃ で 4 日間保存後の放電容量の比率 (復帰率) を求めた。

【0025】難燃性評価の結果および放電特性評価の結果を表 1 に示す。

【0026】

【表 1】

	添加物 1	添加物 2	初期効率 (%)	保存復帰率 (%)	難燃性
実施例 1	N メチルアセトアミド 1 質量%	環状ホスファゼン 20 質量%	88	89	○
実施例 2	↑	鎖状ホスファゼン 20 質量%	91	82	○
実施例 3	↑	環/鎖=80/20 20 質量%	91	91	◎
比較例 1	なし	環状ホスファゼン 20 質量%	88	77	○
比較例 2	↑	鎖状ホスファゼン 20 質量%	91	75	△
比較例 3	↑	環/鎖=80/20 20 質量%	91	76	△
比較例 4	リン酸エステル 1 質量%	環/鎖=80/20 20 質量%	81	72	○
比較例 5	N メチルアセトアミド 1 質量%	なし	90	70	△
比較例 6	なし	なし	90	70	△

【0027】なお、難燃性の評価は、最初の基準点に炎が達するまでに 20 秒以上要しかつ 2 基準点間で消化した場合を◎とし、最初の基準点に炎が達するまでが 20

秒未満であって 2 基準点間で消火した場合を○とし、最初の基準点に炎が達するまでに 20 秒以上要しかつ 2 基準点間の燃焼速度が 20 mm/分未満の場合を△とし、

最初の基準点に炎が達するまでに20秒以上要しかつ2基準点間の燃焼速度が20mm/分以上の場合を×とした。

【0028】表1に示すように、Nメチルアセトアミドとホスファゼン化合物の双方を含む実施例1～3の電池は、比較例と比べて、初期および保存後の放電特性に優れ、さらにそれらの電解質は難燃性にも優れる。特に環状ホスファゼン化合物および鎖状ホスファゼン化合物の双方を含む実施例3の電池は、きわめて優れた保存特性を示す。またそれに用いられた電解質は、高い難燃性を示す。

【0029】次に、アミド化合物およびホスファゼン化*

	添加物1	ホスファゼン化合物	初期効率 (%)	保存復帰率 (%)	難燃性
実施例4	Nメチルアセトアミド 1質量%	環/鎖=80/20 0.05質量%	91	82	○
実施例5	↑	環/鎖=80/20 0.1質量%	91	82	○
実施例6	↑	環/鎖=80/20 0.4質量%	91	82	○
実施例7	↑	環/鎖=80/20 0.5質量%	91	86	○
実施例8	↑	環/鎖=80/20 0.9質量%	91	87	○
実施例9	↑	環/鎖=80/20 1質量%	91	91	◎
実施例10	↑	環/鎖=80/20 20質量%	91	92	◎
実施例11	↑	環/鎖=80/20 25質量%	91	90	○
実施例12	↑	環/鎖=80/20 50質量%	91	90	◎
実施例13	↑	環/鎖=80/20 55質量%	90	83	◎
実施例14	↑	環/鎖=80/20 90質量%	90	82	◎
実施例15	↑	環/鎖=80/20 95質量%	83	82	◎

【0031】表2および図2に示すように、その添加量にかかわらず、アミド化合物とともにホスファゼン化合物を非水電解質に添加することで、保存後の放電容量は向上する。特に、ホスファゼン化合物の添加量が非水電解質に対して0.5～50質量%、特に1～20質量%であれば、初期放電容量および高温保存後の放電容量が大きく改善される。

【0032】次に、環状ホスファゼンと鎖状ホスファゼンの配合比について説明する。非水電解質にNメチルアセトアミドを非水電解質に対して1質量%添加し、さらにこれに環状ホスファゼン化合物および鎖状ホスファゼン化合物を20:80、40:60、50:50および

*化合物の双方を含む場合の、ホスファゼン化合物の添加量に対する電池の放電特性および電解質の難燃性について説明する。非水電解質にNメチルアセトアミドを非水電解質に対して1質量%添加し、さらにこれに環状ホスファゼン化合物および鎖状ホスファゼン化合物を80:20の質量比で含む混合物を非水電解質に対して、0.05～95質量%添加した。得られた電解質の難燃性を表2に示す。また、それらを用いて上記実施例と同様に組み立てた電池の放電特性を表2および図2に示す。

【0030】

【表2】

30%化合物を20:80、40:60、50:50および90:10の質量比で含む混合物を非水電解質に対して20質量%添加して、実施例16～19の電解質を調製した。得られた電解液の難燃性およびそれらを用いて上記実施例と同様に組み立てた電池の放電特性を表3に示す。併せて、環状ホスファゼン化合物および鎖状ホスファゼン化合物を20:80の質量比で示す上記実施例10の放電特性を示す。

【0033】

【表3】

	添加物1	ホスファゼン化合物	初期効率 (%)	保存復帰率 (%)	難燃性
実施例16	Nメチルアセトアミド 1質量%	環/鎖=20/80 20質量%	91	90	○
実施例17	↑	環/鎖=40/60 20質量%	91	90	◎
実施例18	↑	環/鎖=50/50 20質量%	91	92	◎
実施例10	↑	環/鎖=80/20 20質量%	91	92	◎
実施例19	↑	環/鎖=90/10 20質量%	90	89	◎

【0034】表3より明らかなように、いずれの配合比においても、良好な特性を示し、特に環状ホスファゼン

化合物と鎖状ホスファゼン化合物との配合比を（環状ホスファゼン化合物/鎖状ホスファゼン化合物）の質量比

で40/60~80/20とすれば、より高温保存特性および難燃性の双方に優れた非水電解質電池が得られる。

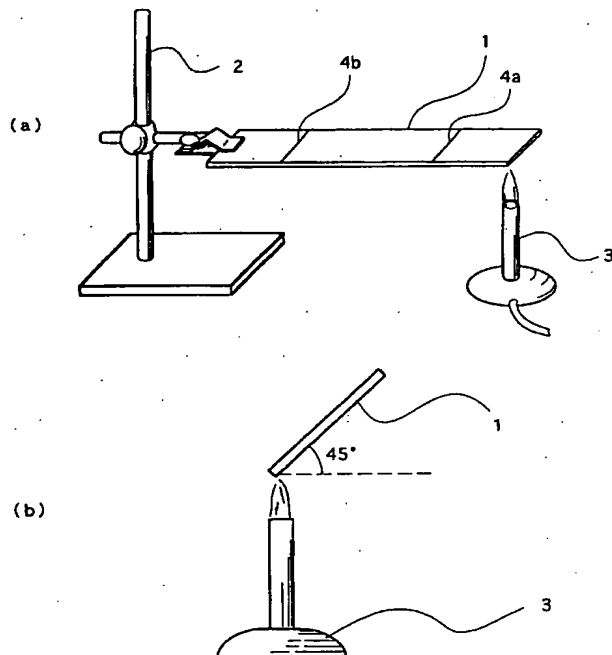
【0035】

【発明の効果】本発明によると、初期および高温保存後の放電特性に優れ、さらに外装缶が破壊された場合にも発火しにくい安全性の高い非水電解質電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例において行った難燃性試験の概略を示す図であって、(a)は試験装置の斜視図であ

【図1】



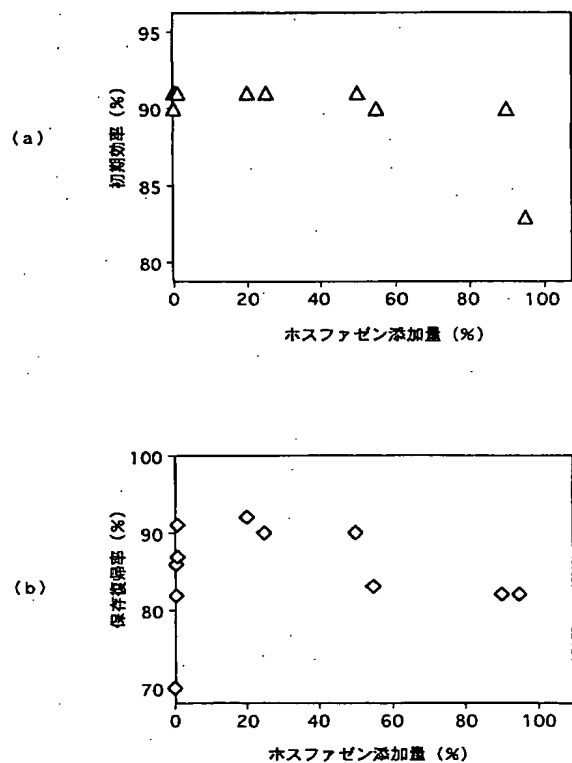
り、(b)は正面図である。

【図2】ホスファゼン化合物の添加量とそれを含む非水電解質電池の放電容量の関係を示す特性図であって、(a)は初期特性を示し、(b)は保存後の特性を示す。

【符号の説明】

- 1 試料片
- 2 スタンド
- 3 メタンガスバーナ
- 4 a、4 b 標線

【図2】



【手続補正書】

【提出日】平成13年10月16日(2001. 10. 16)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0032

【補正方法】変更

【補正内容】

【0032】次に、環状ホスファゼンと鎖状ホスファゼンの配合比について説明する。非水電解質にNメチルアセトアミドを非水電解質に対して1質量%添加し、さら

にこれに環状ホスファゼン化合物および鎖状ホスファゼン化合物を20:80、40:60、50:50および90:10の質量比で含む混合物を非水電解質に対して20質量%添加して、実施例16~19の電解質を調製した。得られた電解液の難燃性およびそれらを用いて上記実施例と同様に組み立てた電池の放電特性を表3に示す。併せて、環状ホスファゼン化合物および鎖状ホスファゼン化合物を80:20の質量比で示す上記実施例10の放電特性を示す。

フロントページの続き

(72) 発明者 生川 訓

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三
洋電機株式会社内

F ターム(参考) 5H029 AJ02 AJ12 AK03 AK18 AL02
AL06 AL07 AL11 AL12 AM03
AM05 AM07 CJ08 EJ11 HJ01
HJ02